



PATENT  
0020-5181P

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: AZUMA, H. Conf.: UNASSIGNED  
Appl. No.: 10/671,737 Group: UNASSIGNED  
Filed: September 29, 2003 Examiner: UNASSIGNED  
For: LITHIUM ION SECONDARY CELL

L E T T E R

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

September 30, 2003

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55(a), the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on the following application(s):

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
JAPAN	2002-285154	September 30, 2002

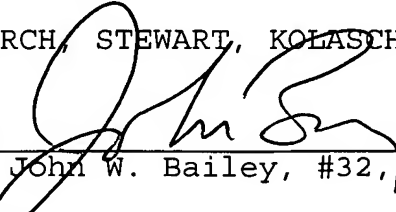
A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448 for any additional fee required under 37 C.F.R. §§ 1.16 or 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By

  
John W. Bailey, #32,881

JWB/enm  
0020-5181P

P.O. Box 747  
Falls Church, VA 22040-0747  
(703) 205-8000

Attachment(s)

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

Azuma, H.  
10/671, 737  
Filed Sept. 29, 2003  
Docket No. 0020-5181P  
Birch, Stewart, Kolasch  
& Birch, LLP  
(703)205-8000

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2002年 9月30日

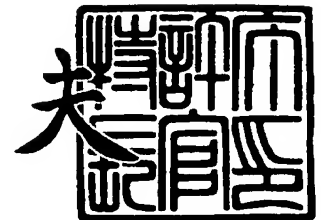
出願番号  
Application Number: 特願2002-285154  
[ST. 10/C]: [JP2002-285154]

出願人  
Applicant(s): 日立マクセル株式会社

2003年10月30日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3090105

【書類名】 特許願

【整理番号】 HP165700

【提出日】 平成14年 9月30日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 4/02  
H01M 10/40

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府茨木市丑寅一丁目 1 番 8 8 号 日立マクセル株式会社内

【氏名】 東 彪

【特許出願人】

【識別番号】 000005810

【氏名又は名称】 日立マクセル株式会社

【代表者】 赤井 紀男

【代理人】

【識別番号】 100078064

【弁理士】

【氏名又は名称】 三輪 鐵雄

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 054324

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0112058

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 リチウム二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極、負極および非水電解液を有するリチウム二次電池であつて、前記負極の活物質として、002面の面間隔( $d_{002}$ )が $d_{002} \leq 0.3360 \text{ nm}$ であり、c軸方向の結晶子サイズ( $L_c$ )が $L_c \geq 70 \text{ nm}$ であり、かつ波長514.5 nmのアルゴンレーザーで励起させた時のラマンスペクトルのR値 [ $R = I_{1350} / I_{1580}$  ( $1350 \text{ cm}^{-1}$ 付近のラマン強度と $1580 \text{ cm}^{-1}$ 付近のラマン強度との比)] が $0.01 \leq R \leq 0.3$ である炭素材料を用い、かつ前記非水電解液にビニレンカーボネートまたはその誘導体を0.5～5質量%含有させたことを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 2】 炭素材料が天然黒鉛であることを特徴とする請求項 1 記載のリチウム二次電池。

【請求項 3】 天然黒鉛のR値が0.1～0.3であることを特徴とする請求項 2 記載のリチウム二次電池。

【請求項 4】 非水電解液中のビニレンカーボネートまたはその誘導体の含有量が1.2～4質量%である請求項 1～3 のいずれかに記載のリチウム二次電池。

【請求項 5】 負極のバインダーとしてセルロースエーテル化合物とブタジエン共重合体系ゴムとを併用したことを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、リチウムイオン二次電池に関し、さらに詳しくは、高容量で、かつ充放電サイクル特性が優れたリチウムイオン二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、携帯電話やノート型パソコンなどのポータブル電子機器の発達や、環境

への配慮、省資源などの面から、繰り返し充放電が可能な高容量の二次電池が必要とされるようになってきた。

#### 【0003】

現在、この要求に応える二次電池として、高エネルギー密度で、軽量、かつ小型化が可能なりチウムイオン二次電池が作製されている。このリチウムイオン二次電池では、正極活物質として、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ などのリチウム含有複合金属酸化物が用いられ、負極活物質として、リチウムのインターカレートやディインターカレートができる炭素材料が用いられている。

#### 【0004】

上記負極活物質の炭素材料としては、さらなる高エネルギー密度化と高電圧化を図るため、非晶質のものではなく、結晶性の高い炭素材料が用いられる傾向にあり、既に結晶性の高い天然黒鉛や人造黒鉛を負極活物質として用いたリチウムイオン二次電池が提案されている（例えば、特許文献1参照）。

#### 【0005】

##### 【特許文献1】

特開平10-284081号公報（第1頁、第3頁）

#### 【0006】

しかし、高結晶性、高容量の炭素材料は比表面積が $2 \sim 8 \text{ m}^2 / \text{g}$ と大きく、負極の作製にあたって、電極安定性が優れたフッ素樹脂系バインダーを用いた場合には、負極合剤中に5質量%以上添加することが必要であるため、負極合剤中の活物質の充填率が減少し、単位質量当たりのエネルギー密度が低下するという問題があった。

#### 【0007】

しかも、前記のような高容量、高結晶性の炭素材料を負極活物質として用いた電池では、負極表面で電解液溶媒が分解しやすく、炭素材料の結晶性が高いほどその程度が激しく、そのため、電池内にガスが発生し、発生したガスが正極と負極との電極間距離を増加させるため、サイクル特性が悪くなるという問題があった。

#### 【0008】

これに対して、非水電解液自身においても、電解液溶媒の分解を抑制しようとする工夫がなされ、電解液溶媒として、含フッ素エーテル、不飽和エーテルまたは不飽和エステルの少なくとも2つを含有させた非水電解液が提案され、その不飽和エーテルまたは不飽和エステルとして、ビニレンカーボネートまたはその誘導体を用いることが提案されている（例えば、特許文献2参照）。

**【0009】****【特許文献2】**

特開2001-52737号公報（第2頁）

**【0010】****【発明が解決しようとする課題】**

しかしながら、ユーザーからは、より高容量で、かつ充放電サイクル特性が優れたリチウム二次電池が求められており、そのため、高結晶性の炭素材料を負極活物質とするリチウム二次電池のサイクル特性向上の検討を行なったところ、前記ビニレンカーボネートおよびその誘導体の電解液への添加効果は、高結晶性炭素材料においては、その表面物性により大きく左右されて、特定の表面物性を有するものに対してのみ、その効果が発揮され、しかも、電解液中での含有量に対する依存性も大きく、電解液に少量添加された場合にのみ、所望する効果が得られることが判明した。

**【0011】**

本発明は、前記のような従来技術の問題点を解決し、高容量で、かつ充放電サイクル特性が優れたリチウム二次電池を提供することを目的とする。

**【0012】****【課題を解決するための手段】**

本発明は、正極、負極および非水電解液を有するリチウム二次電池において、負極の活物質として、X線回折法によって求められる002面の面間隔（ $d_{002}$ ）が $d_{002} \leq 0.3360 \text{ nm}$ であり、c軸方向の結晶子サイズ（ $L_c$ ）が $L_c \geq 70 \text{ nm}$ であり、かつ波長514.5 nmのアルゴンレーザーで励起させた時のラマンスペクトルのR値〔 $R = I_{1350} / I_{1580}$ （1350  $\text{cm}^{-1}$ 付近のラマン強度と1580  $\text{cm}^{-1}$ 付近のラマン強度との比）〕が $0.01 \leq R \leq 0.3$ であ

る炭素材料を用い、かつ非水電解液にビニレンカーボネートまたはその誘導体を 0.5～5 質量%含有させることによって、高容量で、かつ充放電サイクル特性の優れたリチウム二次電池を提供し、前記課題を解決したものである。

#### 【0013】

##### 【発明の実施の形態】

本発明においては、負極の活物質として、前記のように、002面の面間隔 ( $d_{002}$ ) が  $d_{002} \leq 0.3360 \text{ nm}$  であり、c 軸方向の結晶子サイズ ( $L_c$ ) が  $L_c \geq 70 \text{ nm}$  であり、かつ波長 514.5 nm のアルゴンレーザーで励起させた時のラマンスペクトルの R 値 [ $R = I_{1350} / I_{1580}$  (1350  $\text{cm}^{-1}$  付近のラマン強度と 1580  $\text{cm}^{-1}$  付近のラマン強度との比)] が  $0.01 \leq R \leq 0.3$  の炭素材料を用いるが、この炭素材料としては、天然黒鉛または人造黒鉛が用いられ、人造黒鉛としては、例えば、コークス、好ましくは純度 99 質量%以上の精製コークス、セルロースなどを焼成してなる有機物焼成体、グラッシーカーボン（ガラス状カーボン）などを熱処理したものをを用いることができる。また、上記特定の炭素材料に、それ以外の炭素材料を混合して用いてもよい。

#### 【0014】

本発明において、負極の活物質として用いる炭素材料について、002面の面間隔 ( $d_{002}$ ) (以下、簡略化して「 $d_{002}$ 」のみで示す場合がある) が 0.3360 nm 以下のものをを用いるのは、高結晶性のものをを用いるという考えに基づくものであり、 $d_{002}$  が 0.3360 nm より大きくなると、結晶性が低下して、高容量化が達成できなくなるためである。そして、この  $d_{002}$  は、小さいほど結晶性が高くなるので高容量化を達成する観点からは好都合であり、現存するものでは、0.3354 nm 程度のものまでを用いることができる。

#### 【0015】

また、本発明において、負極の活物質として用いる炭素材料について、その c 軸方向の結晶子 ( $L_c$ ) (以下、簡略化して「 $L_c$ 」のみで示す場合がある) が 70 nm 以上のものをを用いるのは、高結晶性のものをを用いるという考えに基づくものであり、 $L_c$  が 70 nm より小さくなると、結晶性が低下して、高容量化が達成できなくなる。そして、この  $L_c$  は、大きくなればなるほど結晶性が高くな

るので高容量化を達成する上で好都合である。そして、 $d_{002}$  が  $0.3360\text{ nm}$  以下でかつ  $L_c$  が  $70\text{ nm}$  以上でないと  $350\text{ mAh/g}$  以上の高容量化が得られない。さらに、本発明においては、負極の活物質として用いる炭素材料は、該炭素材料を波長  $514.5\text{ nm}$  のアルゴンレーザーで励起させた時のラマンスペクトルの  $R$  値 [ $R = I_{1350}/I_{1580}$  ( $1350\text{ cm}^{-1}$  付近のラマン強度と  $1580\text{ cm}^{-1}$  付近のラマン強度との比)] (以下、簡略化して「 $R$  値」のみで示す場合がある) が  $0.01 \leq R \leq 0.3$  であることを要するが、これは電池のサイクル充放電特性を向上させるためには  $R$  値が前記範囲内にあることが必要であるということに基づくものである。すなわち、 $R$  値が  $0.3$  より大きい場合は、炭素材料の粒子内部と粒子表面の結晶性が大きく異なるため、充放電を繰り返すことにより粒子にひび割れが生じ、後述する保護膜が形成されない部位が生じるため、ビニレンカーボネートおよびその誘導体の添加効果が長期にわたり持続しないため、充放電サイクル特性が低下すると考えられる。また、炭素材料の  $R$  値が小さいほど、電解液溶媒を分解する能力が高くなるため、 $R$  値が  $0.01$  より小さい場合は、ビニレンカーボネートおよびその誘導体の添加にもかかわらず、電解液溶媒の分解が進行し、発生したガスが正負極間に介在して電極間距離を広げるため、電池の充放電サイクル特性が低下すると考えられる。従って、 $R$  値が  $0.1 \sim 0.3$  の場合に、ビニレンカーボネートおよびその誘導体の効果が特に発揮されやすくなる。

#### 【0016】

また、理由は明確ではないが、同じ  $R$  値を有する天然黒鉛と人造黒鉛とを比較すると、天然黒鉛の方が本発明の効果がより大きくなる。

#### 【0017】

本発明のリチウム二次電池において、負極は、通常、活物質としての前記炭素材料に必要な応じてバインダーを添加し、その炭素材料とバインダーとの混合物を溶剤に分散させて負極合剤含有ペーストを調製し (バインダーはあらかじめ溶剤などに溶解または分散させておいてから炭素材料などと混合してもよい)、得られた負極合剤含有ペーストを銅箔などからなる負極集電体に塗布し、乾燥して負極合剤層を形成し、必要に応じて負極合剤層を加圧成形する工程を経由するこ



とによって作製される。ただし、負極の作製方法は、前記例示の方法のみに限られることなく、他の方法によってもよい。

#### 【0018】

前記負極の作製にあたって用いるバインダーとしては、例えば、セルロースエーテル化合物やゴム系バインダーなどが挙げられる。セルロースエーテル化合物の具体例としては、例えば、カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、それらのリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩などのアルカリ金属塩、アンモニウム塩などが挙げられる。ゴム系バインダーの具体例としては、例えば、スチレン・ブタジエン共重合体ゴム（SBR）などのスチレン・共役ジエン共重合体、ニトリル・ブタジエン共重合体ゴム（NBR）などのニトリル・共役ジエン共重合体ゴム、ポリオルガノシロキサンなどのシリコーンゴム、アクリル酸アルキルエステルの重合体、アクリル酸アルキルエステルとエチレン性不飽和カルボン酸および／またはその他のエチレン性不飽和単量体との共重合により得られるアクリルゴム、ビニリデンフルオライド共重合体ゴムなどのフッ素ゴムなどが挙げられる。

#### 【0019】

そして、この負極用のバインダーとしては、特にセルロースエーテル化合物とゴム系バインダーとを併用することが好ましく、とりわけ、カルボキシメチルセルロースとスチレン・ブタジエン共重合体ゴム、ニトリル・ブタジエン共重合体ゴムなどのブタジエン共重合体系ゴムとを併用することが好ましい。これは、カルボキシメチルセルロースなどのセルロースエーテル化合物が、主としてペーストに対して増粘作用を発揮し、スチレン・ブタジエン共重合体ゴムなどのゴム系バインダーが、負極合剤に対して結着作用を発揮するからである。このように、カルボキシメチルセルロースなどのセルロースエーテル化合物とスチレン・ブタジエン共重合体ゴムなどのゴム系バインダーとを併用する場合、両者の比率としては質量比で1：1～1：15が好ましい。

#### 【0020】

本発明における非水電解液は、ビニレンカーボネートまたはその誘導体を0.5～5質量%含有するものであるが、そのベースとなる非水電解液は有機溶媒な

どの非水溶媒にリチウム塩などの電解質塩を溶解させることによって調製される。その電解液溶媒としては、特に限定されることはないが、例えば、プロピレンカーボネート (PC)、エチレンカーボネート (EC)、ジメチルカーボネート (DMC)、メチルエチルカーボネート (MEC)、テトラヒドロフラン、γ-ブチロラクトン、1,2-ジメトキシエタン (DME) などが挙げられる。これらの溶媒は、1種または2種以上の混合溶媒として用いることができ、特にプロピレンカーボネートやエチレンカーボネートなどの環状カーボネートと、ジメチルカーボネートやエチルメチルカーボネートなどの鎖状カーボネートとの混合溶媒が好適に用いられる。また、充放電サイクル寿命を長くするためには、プロピレンカーボネートやエチレンカーボネートなどの環状カーボネートを全溶媒中で10体積%以上用いることが好ましい。そして、電解質塩としては、例えば、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{F}_4(\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_3$  ( $n \geq 2$ ) などが挙げられ、それらは単独でまたは2種以上混合して用いられる。非水電解液中における電解質塩の濃度は、特に限定されるものではないが、 $0.3\text{ mol/l} \sim 1.7\text{ mol/l}$  が好ましい。

#### 【0021】

本発明において、この非水電解液にビニレンカーボネートまたはその誘導体を含有させるのは、ビニレンカーボネートまたはその誘導体が負極の炭素材料表面で安定な保護膜の形成に寄与すると考えられ、その保護膜が電解液溶媒の分解を抑制すると考えられるからである。すなわち、このビニレンカーボネートまたはその誘導体に由来する保護膜は、電池の充放電サイクル中も亀裂が生じない安定な膜であり、負極の合剤表面がこの保護膜によって被覆されることにより、天然黒鉛や人造黒鉛などの高結晶性で高活性な炭素材料を負極活物質に使用した場合でも充放電の繰り返しによる電解液溶媒の分解が抑制され、ガスの発生が抑制されるものと推定される。しかも、このビニレンカーボネートまたはその誘導体に由来する保護膜は、電池の充放電の正常な反応を妨げることがないので、良好な充放電サイクル特性が得られる。そして、本発明において、このビニレンカーボ

ネートまたはその誘導体の非水電解液中の含有量を 0.5～5 質量%にするのは、ビニレンカーボネートまたはその誘導体の含有量が 0.5 質量%より少ない場合は、前記のような効果が充分に発現せず、また、ビニレンカーボネートまたはその誘導体の含有量が 5 質量%より多い場合は、前記保護膜の形成に寄与しない過剰のビニレンカーボネートまたはその誘導体が分解して、電池内でガスを発生する副作用が生じ、高温貯蔵により電池に膨れを生じさせるからであり、このビニレンカーボネートまたはその誘導体の非水電解液中の含有量としては、1.2 質量%以上にすることが好ましく、また 4 質量%以下にすることが好ましい。

#### 【0022】

前記ビニレンカーボネートの誘導体としては、例えば、ジメチルー 1, 3-ジオキソルー 2-オンが好適なものとして挙げられ、このビニレンカーボネートまたはその誘導体の非水電解液への含有は、既に調製済みの非水電解液にビニレンカーボネートまたはその誘導体を添加することによって非水電解液中に含有させてもよいし、また、非水電解液の調製時に加えることによって、非水電解液をビニレンカーボネートまたはその誘導体を含有した状態で調製してもよい。

#### 【0023】

そして、このビニレンカーボネートまたはその誘導体を含有する非水電解液は、通常、液状のまま用いられるが、ゲル化剤を用いてゲル化させ、ゲル状で用いてもよい。

#### 【0024】

また、上記非水電解液には、前記保護膜をより好適なものとするために、ブチルベンゼンなどのアルキル基を有するベンゼン類化合物、アニソールなどのアルコキシ基を有するベンゼン類化合物、フルオロベンゼンなどフッ素置換されたベンゼン類化合物、ジフェニルジスルフィドなどの芳香族ジスルフィド、プロパンスルトンなどの環状スルトン、ビフェニルなどの添加剤を含有させてもよい。

#### 【0025】

本発明において、正極の活物質としては、高容量化に適するという観点から、リチウム含有複合金属酸化物が好ましい。このようなりチウム含有複合金属酸化物としては、例えば、 $\text{LiCoO}_2$  などのリチウムコバルト酸化物、 $\text{LiMnO}$

2、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  などのリチウムマンガン酸化物、 $\text{LiNiO}_2$  などのリチウムニッケル酸化物、 $\text{Li}_x\text{MO}_2$  (MはNi、Mn、CoおよびAlのうちの2種以上の元素を表し、 $0.9 < x < 1.2$ ) で表されるリチウム含有複合金属酸化物などが好適に用いられる。

#### 【0026】

正極は、例えば、前記正極活物質に必要な応じて導電助剤やバインダーを加えて混合して調製した正極合剤を溶剤に分散させて正極合剤含有ペーストを調製し(ただし、バインダーはあらかじめ溶剤などに分散または溶解させておいてから、正極活物質などと混合してもよい)、得られた正極合剤含有ペーストをアルミニウム箔などからなる正極集電体に塗布し、乾燥して正極合剤層を形成し、必要に応じて正極合剤層を加圧成形する工程を経由することによって作製される。ただし、正極の作製方法は、前記例示の方法のみに限られることなく、他の方法によってもよい。

#### 【0027】

前記導電助剤としては、例えば、カーボンブラック、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、鱗片状黒鉛などが用いられる。そして、バインダーとしては、前記負極に用いたものと同様のものを用いることができる。

#### 【0028】

そして、前記正極集電体や負極集電体としては、例えば、アルミニウム、銅、ニッケル、ステンレス鋼などの箔、網などが用いられる。

#### 【0029】

セパレータとしては、例えば、微孔性樹脂フィルムが用いられるが、その微孔性樹脂フィルムとしては、例えば、微孔性ポリエチレンフィルム、微孔性ポリプロピレンフィルム、微孔性エチレン-プロピレンコポリマーフィルム、微孔性ポリプロピレン/ポリエチレン2層フィルム、微孔性ポリプロピレン/ポリエチレン/ポリプロピレン3層フィルムなどが挙げられ、厚さが $10 \sim 30 \mu\text{m}$ で開孔率が $30 \sim 60\%$ のものが好適に用いられる。

#### 【0030】

#### 【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。ただし、本発明はそれらの実施例のみに限定されるものではなく、本発明の思想を逸脱しない範囲内で適宜変更可能である。

### 【0031】

#### 実施例 1

負極の活物質として X 線回折法によって測定される  $d_{002}$  [(002) 面の面間隔 ( $d_{002}$ )] が  $0.3356 \text{ nm}$  で、 $L_c$  [c 軸方向の結晶子サイズ ( $L_c$ )] が  $100 \text{ nm}$  で、波長  $514.5 \text{ nm}$  のアルゴンレーザーで励起させた時のラマンスペクトルの R 値 [ $R = I_{1350} / I_{1580}$  ( $1350 \text{ cm}^{-1}$  付近のラマン強度と  $1580 \text{ cm}^{-1}$  付近のラマン強度との比)] が  $0.2$  の天然黒鉛を用い、バインダーとしてカルボキシメチルセルロースとスチレン・ブタジエン共重合体ゴムとを質量比  $1:1$  の割合で用い、前記天然黒鉛  $98$  質量部とカルボキシメチルセルロース  $1$  質量部とスチレン・ブタジエン共重合体ゴム  $1$  質量部の割合で水の存在下で混合してスラリー状の負極合剤含有ペーストを調製し、得られた負極合剤含有ペーストを厚さ  $10 \mu\text{m}$  の銅箔からなる負極集電体の両面に塗布し、乾燥して負極合剤層を形成し、ローラーで負極合剤層の密度が  $1.5 \text{ g/cm}^3$  になるまで加圧成形した後、所定の幅および長さになるようにして切断して負極を作製した。

### 【0032】

また、正極の作製にあたっては、活物質として  $\text{LiCoO}_2$  を用い、バインダーとしてポリフッ化ビニリデンを用い、 $\text{LiCoO}_2$   $90$  質量部と導電助剤としてのカーボンブラック  $5$  質量部とポリフッ化ビニリデン  $5$  質量部との割合で溶剤としての N-メチル-2-ピロリドンの存在下で混合してスラリー状の正極合剤含有ペーストを調製し、得られた正極合剤含有ペーストを厚さ  $15 \mu\text{m}$  のアルミニウム箔からなる正極集電体の両面に塗布し、乾燥して正極合剤層を形成し、ローラーで正極合剤層を所定の厚みになるまで加圧成形した後、所定の幅および長さになるように切断して正極を作製した。

### 【0033】

非水電解液は、エチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートとの体積比

1:2の混合溶媒に、 $\text{LiPF}_6$ を $1.2\text{ mol/l}$ の濃度になるように溶解させ、そこにビニレンカーボネートを $0.5\text{ 質量\%}$ となるように加えて、ビニレンカーボネートを含有した状態で調製した。

#### 【0034】

前記正極と負極とを厚さ $25\text{ }\mu\text{m}$ で開孔率 $42\%$ の微孔性ポリエチレンフィルムからなるセパレータを介して渦巻状に巻回し、渦巻状巻回構造の電極体とした後、角形の電池ケース内に挿入するのに適するように押圧して扁平状巻回構造の電極体にし、それをアルミニウム合金製で角形の電池ケース内に挿入し、リード体の溶接と封口用蓋板の電池ケースの開口端部へのレーザー溶接を行い、封口用蓋板に設けた注入口から前記のビニレンカーボネートを含有する非水電解液を電池ケース内に注入し、非水電解液がセパレータなどに十分に浸透した後、前記注入口を封止して密閉状態にした後、予備充電、エイジングを行い、図1に示すような構造で図2に示すような外観を有し、幅が $34.0\text{ mm}$ で、厚みが $4.0\text{ mm}$ で、高さが $50.0\text{ mm}$ の角形のリチウム二次電池を作製した。

#### 【0035】

ここで図1～2に示す電池について説明すると、正極1と負極2は前記のようにセパレータ3を介して渦巻状に巻回した後、扁平状になるように加圧して扁平状巻回構造の電極積層体6として、角形の電池ケース4に前記非水電解液とともに収容されている。ただし、図1では、煩雑化を避けるため、正極1や負極2の作製にあたって使用した導電性基体としての金属箔や非水電解液などは図示していない。

#### 【0036】

電池ケース4はアルミニウム合金製で電池の外装材の主要部分を構成するものであり、この電池ケース4は正極端子を兼ねている。そして、電池ケース4の底部にはポリテトラフルオロエチレンシートからなる絶縁体5が配置され、前記正極1、負極2およびセパレータ3からなる扁平状巻回構造の電極積層体6からは正極1および負極2のそれぞれ一端に接続された正極リード体7と負極リード体8が引き出されている。また、電池ケース4の開口部を封口するアルミニウム製の蓋板9にはポリプロピレン製の絶縁パッキング10を介してステンレス鋼製の

端子 11 が取り付けられ、この端子 11 には絶縁体 12 を介してステンレス鋼製のリード板 13 が取り付けられている。

#### 【0037】

そして、この蓋板 9 は上記電池ケース 4 の開口部に挿入され、両者の接合部を溶接することによって、電池ケース 4 の開口部が封口され、電池内部が密閉されている。

#### 【0038】

この実施例 1 の電池では、正極リード体 7 を蓋板 9 に直接溶接することによって電池ケース 4 と蓋板 9 とが正極端子として機能し、負極リード体 8 をリード板 13 に溶接し、そのリード板 13 を介して負極リード体 8 と端子 11 とを導通させることによって端子 11 が負極端子として機能するようになっているが、電池ケース 4 の材質などによっては、その正負が逆になる場合もある。

#### 【0039】

図 2 は上記図 1 に示す電池の外観を模式的に示す斜視図であり、この図 2 は上記電池が角形電池であることを示すことを目的として図示されたものであって、この図 2 では電池を概略的に示しており、電池の構成部材のうち特定のもののみを示している。また、図 1 においても、電極体の内周側の部分は断面に示していない。なお、この電池において、前記の幅とは図 1 の (b) における横幅 W に相当するものを意味し、この電池ではこの幅が 34.0 mm であり、厚みとは図 1 の (a) における厚み t に相当するものを意味し、この電池ではこの厚みが 4.0 mm である。

#### 【0040】

そして、この電池は、前記のように、正極を正極リード体を介して正極端子に接続し、負極を負極リード体を介して負極端子に接続しているので、電池内部で生じた化学エネルギーを電気エネルギーとして外部へ取り出し得るようになっている。

#### 【0041】

### 実施例 2

非水電解液中のビニレンカーボネートの含有量を 1 質量%にした以外は、実施

例 1 と同様にリチウム二次電池を作製した。

【0042】

#### 実施例 3

非水電解液中のビニレンカーボネートの含有量を 3 質量%にした以外は、実施例 1 と同様にリチウム二次電池を作製した。

【0043】

#### 実施例 4

非水電解液中のビニレンカーボネートの含有量を 5 質量%にした以外は、実施例 1 と同様にリチウム二次電池を作製した。

【0044】

#### 実施例 5

負極の活物質としてラマンスペクトルの R 値が 0.3 の天然黒鉛を用いた以外は、実施例 3 と同様にリチウム二次電池を作製した。

【0045】

#### 実施例 6

負極の活物質として、ラマンスペクトルの R 値が 0.01 の天然黒鉛を用いた以外は、実施例 3 と同様にリチウム二次電池を作製した。

【0046】

#### 実施例 7

負極の活物質として用いる炭素材料を以下に示すようにして製造した。まず、石油系コークスから、 $d_{002}$  が 0.3365 nm で、 $L_c$  が 70 nm で、平均粒子径が 19  $\mu$ m の人造黒鉛を得た。この石油系コークス由来人造黒鉛を 3000℃で 20 分間以上焼成して、 $d_{002}$  が 0.3356 nm で、 $L_c$  が 70 nm で、ラマンスペクトルの R 値が 0.2 の人造黒鉛を得た。このようにして得られた人造黒鉛を負極の活物質として用いた以外は、実施例 3 と同様にリチウム二次電池を作製した。

【0047】

#### 比較例 1

非水電解液中にビニレンカーボネートを含有させなかった以外は、実施例 1 と



同様にリチウム二次電池を作製した。

【0048】

比較例 2

非水電解液中のビニレンカーボネートの含有量を 0.3 質量%にした以外は、実施例 1 と同様にリチウム二次電池を作製した。

【0049】

比較例 3

非水電解液中のビニレンカーボネートの含有量を 6 質量%にした以外は、実施例 1 と同様にリチウム二次電池を作製した。

【0050】

比較例 4

負極の活物質として、ラマンスペクトルの R 値が 0.35 の天然黒鉛を用いた以外は、実施例 3 と同様にリチウム二次電池を作製した。

【0051】

比較例 5

負極の活物質として、ラマンスペクトルの R 値が 0.008 の天然黒鉛を用いた以外は、実施例 3 と同様にリチウム二次電池を作製した。

【0052】

比較例 6

負極の活物質として用いる炭素材料を以下に示すようにして製造した。まず、石油系コークスから、 $d_{002}$  が 0.3365 nm で、 $L_c$  が 60 nm で、平均粒子径が  $19 \mu\text{m}$  の人造黒鉛を得た。この石油系コークス由来人造黒鉛を  $3000^\circ\text{C}$  で 20 分間以上焼成して、 $d_{002}$  が 0.3356 nm で、c 軸方向の結晶子サイズが  $L_c = 60 \text{ nm}$  で、ラマンスペクトルの R 値が 0.2 の人造黒鉛を得た。このようにして得られた人造黒鉛を負極の活物質として用いた以外は、実施例 3 と同様にリチウム二次電池を作製した。

【0053】

比較例 7

負極の活物質として架橋石油ピッチから製造された  $d_{002}$  が 0.3652 nm

で、 $L_c$ が1.9 nmで、ラマンスペクトルのR値が0.8の人造黒鉛を用いた以外は、実施例3と同様にリチウム二次電池を作製した。

#### 【0054】

前記実施例1～7の電池および比較例1～7の電池について、放電容量、500サイクル後の容量保持率および60℃で20日間貯蔵後の電池の厚みを測定した。その結果を表2に示す。また、表1には、前記実施例1～7の電池および比較例1～7の電池の負極活物質として用いた炭素材料の $d_{002}$ 、 $L_c$ 、ラマンスペクトルのR値と非水電解液中のビニレンカーボネートの含有量について示す。なお、放電容量、500サイクル後の容量保持率、60℃で20日間貯蔵後の電池の厚みの測定方法は、次に示す通りである。

#### 【0055】

放電容量：

各電池を25℃、電流密度750 mAで3.0 Vまで連続放電させて放電容量を測定する。

#### 【0056】

500サイクル後の容量保持率：

各電池に対して、25℃、750 mAで4.2 Vまで充電した後、4.2 Vの定電圧で充電開始から2.5時間充電を行い、その充電後、750 mAで3.0 Vまで放電する充放電を500サイクル繰り返し、500サイクル後の放電容量の初回（第1サイクル時）放電容量に対する比率を下記の式により求め、それを500サイクル後の容量保持率とする。

#### 【0057】

$$\text{容量保持率 (\%)} = \frac{\text{500サイクル後の放電容量}}{\text{初回放電容量}} \times 100$$

#### 【0058】

貯蔵後の電池の厚み：

各電池に対して、25℃、電流750 mAで4.2 Vまで充電し、その充電後の電池を60℃で20日間貯蔵した後、25℃で電池の厚みを測定する。

【0059】

【表1】

	炭素材料			ビニレンカーボ
				ネートの含有量
	d <sub>002</sub> (nm)	L <sub>c</sub> (nm)	R 値	(質量%)
実施例 1	0.3356	100	0.2	0.5
実施例 2	0.3356	100	0.2	1
実施例 3	0.3356	100	0.2	3
実施例 4	0.3356	100	0.2	5
実施例 5	0.3356	100	0.3	3
実施例 6	0.3356	100	0.01	3
実施例 7	0.3356	70	0.2	3
比較例 1	0.3356	100	0.2	0
比較例 2	0.3356	100	0.2	0.3
比較例 3	0.3356	100	0.2	6
比較例 4	0.3356	100	0.35	3
比較例 5	0.3356	100	0.008	3
比較例 6	0.3356	60	0.2	3
比較例 7	0.3652	1.9	0.8	3

## 【0060】

【表2】

	放電容量 (mA h)	500サイクル後の 容量保持率 (%)	貯蔵後の電池の厚み (mm)
実施例 1	800	76	4.50
実施例 2	800	82	4.50
実施例 3	800	90	4.50
実施例 4	800	80	4.60
実施例 5	800	88	4.54
実施例 6	800	80	4.60
実施例 7	800	75	4.60
比較例 1	800	50	5.18
比較例 2	800	55	5.16
比較例 3	800	70	5.00
比較例 4	800	65	4.88
比較例 5	800	67	4.70
比較例 6	740	66	5.06
比較例 7	680	71	4.81

## 【0061】

表1および表2に示す結果から明かなように、負極の活物質として、 $d_{002}$ 〔002面の面間隔( $d_{002}$ )〕が0.03360nm以下で、 $L_c$ 〔c軸方向の結晶子サイズ( $L_c$ )〕が70nm以上で、ラマンスペクトルのR値が0.01～0.3の範囲にある炭素材料を用い、かつビニレンカーボネートを非水電解液中に0.5～5質量%の範囲で含有させた実施例1～7の電池は、放電容量が大きく、高容量で、かつ500サイクル後の容量保持率が75%以上と高く、充放

電サイクル特性が優れ、また、高温で貯蔵した時の電池の膨れも小さかった。

#### 【0062】

これに対して、非水電解液中にビニレンカーボネート含有させなかった比較例1の電池やビニレンカーボネートの含有量が0.3質量%であって本発明で規定する0.5～5質量%の下限より少ない比較例2の電池は、充放電サイクル特性が悪く、また、高温で貯蔵したときの電池の膨れが大きかった。また、非水電解液中のビニレンカーボネートの含有量が6質量%であって本発明で規定する0.5～5質量%の上限より多い比較例3の電池は、充放電サイクル特性が悪く、ラマンスペクトルのR値が0.35であって本発明で規定する0.1～0.3の上限より大きい比較例4の電池やラマンスペクトルのR値が0.008であって本発明で規定する0.1～0.3の下限より小さい比較例5の電池は、いずれも、充放電サイクル特性が悪かった。そして、 $L_c$ が60nmであって本発明で規定する70nm以上より小さい比較例6の電池は、容量が実施例1～7の電池のものに比べて低く、また、充放電サイクル特性も悪く、 $d_{002}$ が0.3652nmであって本発明で規定する3365nm以下より大きい比較例7の電池は、容量が実施例1～7の電池に比べて小さかった。また、 $d_{002}$ およびR値が同じ天然黒鉛と人造黒鉛を用いた実施例3と実施例7との比較では、実施例3の方が効果が顕著となっており、天然黒鉛を負極に用いた場合に本発明の効果が得られやすいことがわかった。

#### 【0063】

##### 【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、高容量で、かつ充放電サイクル特性が優れたリチウム二次電池を提供することができる。

##### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

本発明に係るリチウム二次電池の一例を模式的に示す図で、(a)はその平面図、(b)はその部分縦断面図である。

##### 【図2】

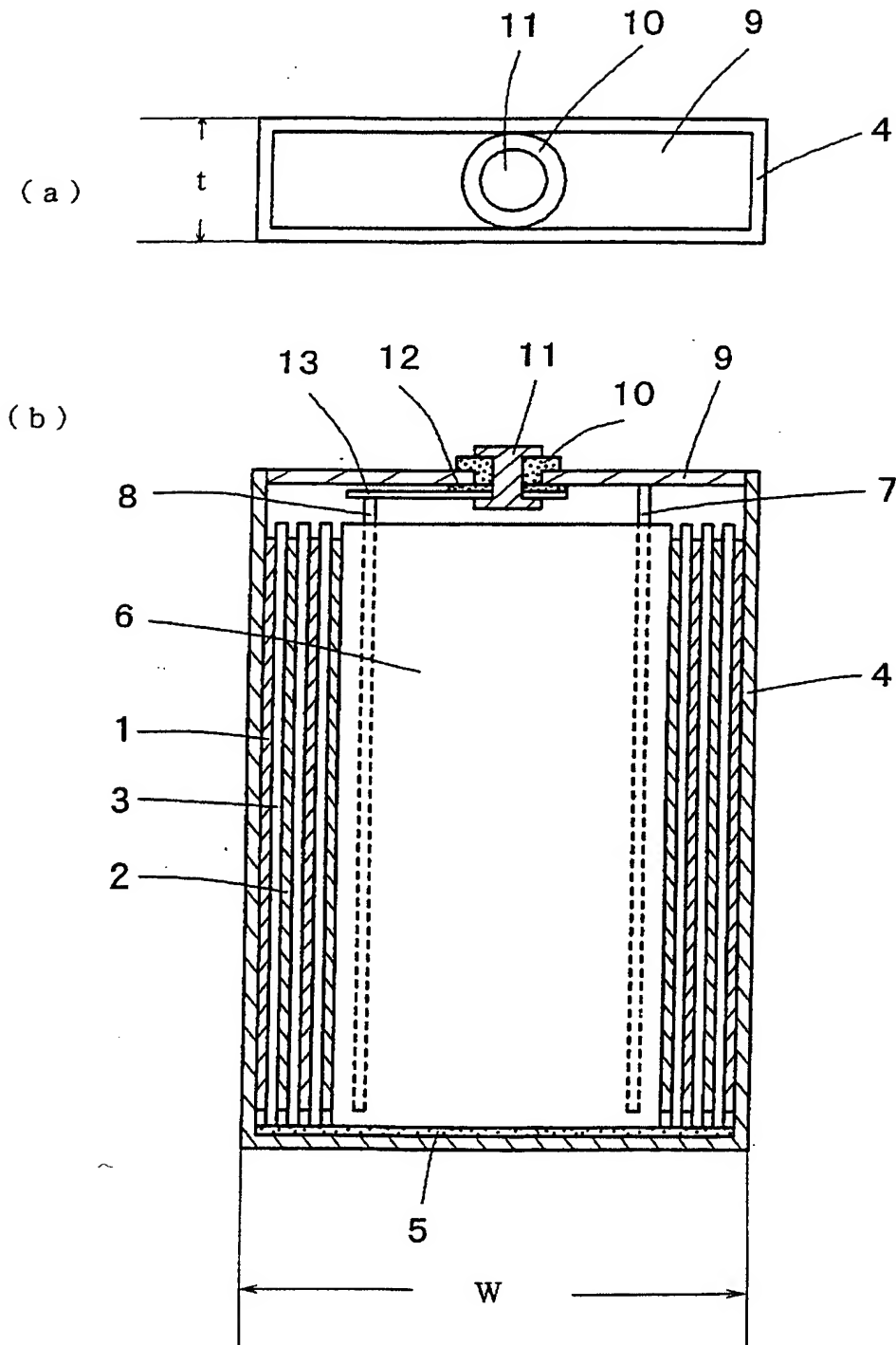
図1に示すリチウム二次電池の斜視図である。

## 【符号の説明】

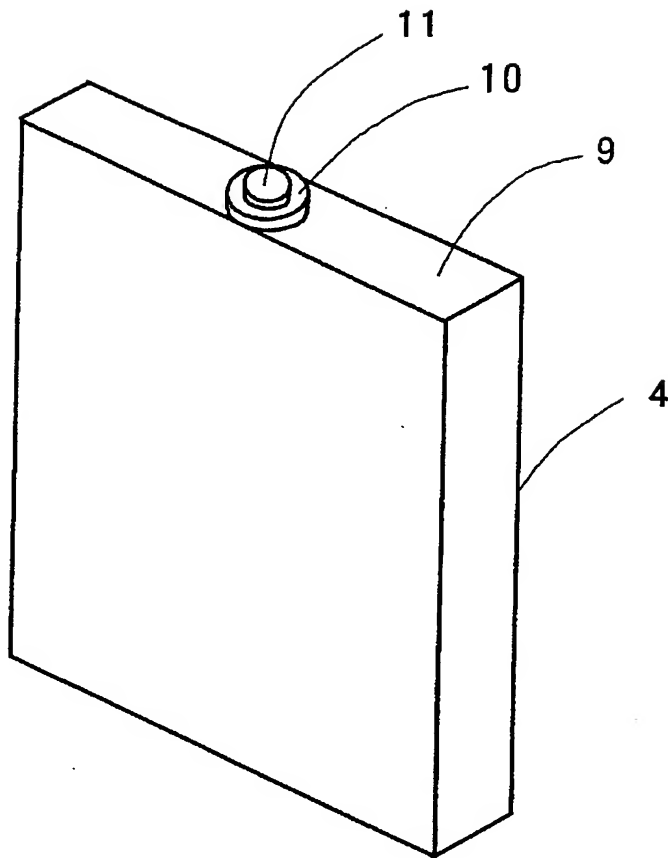
- 1 正極
- 2 負極
- 3 セパレータ
- 4 電池ケース
- 5 絶縁体
- 6 電極積層体
- 7 正極リード体
- 8 負極リード体
- 9 蓋板
- 10 絶縁パッキング
- 11 端子
- 12 絶縁体
- 13 リード板

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高容量で、かつ充放電サイクル特性が優れたリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 正極、負極および非水電解液を有するリチウム二次電池において、負極の活物質として、002面の面間隔( $d_{002}$ )が $d_{002} \leq 0.3360 \text{ nm}$ であり、c軸方向の結晶子サイズ( $L_c$ )が $L_c \geq 70 \text{ nm}$ であり、かつ波長 $514.5 \text{ nm}$ のアルゴンレーザーで励起させた時のラマンスペクトルのR値〔 $R = I_{1350} / I_{1580}$  ( $1350 \text{ cm}^{-1}$ 付近のラマン強度と $1580 \text{ cm}^{-1}$ 付近のラマン強度との比)〕が $0.01 \leq R \leq 0.3$ である炭素材料を用い、かつ非水電解液にビニレンカーボネートまたはその誘導体を0.5～5質量%含有させることによってリチウム二次電池を構成する。前記炭素材料としては天然黒鉛が好ましく、負極のバインダーにはセルロースエーテル化合物とブタジエン共重合体系ゴムとを併用することが好ましい。

【選択図】 図1

特願 2 0 0 2 - 2 8 5 1 5 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 8 1 0 ]

1. 変更年月日

2 0 0 2 年 6 月 1 0 日

[変更理由]

住所変更

住 所

大阪府茨木市丑寅 1 丁目 1 番 8 8 号

氏 名

日立マクセル株式会社